

New glyoxal acetal and acetal ester derivs

Patent number: FR2566771
Publication date: 1986-01-03
Inventor: CHASTRETTE FRANCINE; CHASTRETTE MAURICE; STAMBOULI ABDELHAMID
Applicant: HOECHST FRANCE (FR)
Classification:
- **International:** C07C69/02; C07C41/48; C07C43/303
- **European:** C07C41/48; C07C43/317
Application number: FR19840010330 19840629
Priority number(s): FR19840010330 19840629

Also published
DE3518075 (A1)

AF

Abstract of FR2566771

New glyoxal derivs. have formula (RO)₂CHCH(OY)OR (I) R = (substd.) 1-4C alkyl or (substd.) 3-5C alkenyl; Y = H or 2-4C acyl. 1-Acetoxy-1,2,2-triethoxy-ethane; 1-acetoxy-1,2,2-triallyloxy-ethane; 1-hydroxy-1,2,2-triallyloxy-ethane and 1-hydroxy-1,2,2-triethoxy-ethane are specifically claimed. To prepare (I) a glyoxal acetal of formula (RO)₂CHCH(OR)₂ is reacted with a stoichiometric amt. of a carboxylic acid anhydride of formula (R₁)₂O, to give I (Y = acyl), which can be saponified to I (Y = H).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Best Available Copy

AF

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 566 771**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 10330**

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 69/02, 41/48, 43/303.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 29 juin 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 3 janvier 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ FRANÇAISE HOECHST. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Francine Chastrette, Maurice Chastrette et Abdelhamid Stambouli.

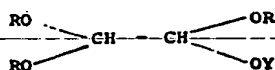
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

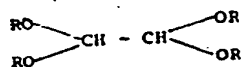
⑤4 Dérivés du glyoxal et procédé pour leur préparation.

⑤7 L'invention concerne des dérivés du glyoxal et leur procédé de préparation.

Les dérivés répondent à la formule :



où R est un groupement alkyle inférieur ou alcényle inférieur et Y est un atome d'hydrogène ou un groupement acyle inférieur. Ils sont obtenus par réaction d'un acétal de glyoxal de formule :



avec un anhydride d'acide carboxylique, suivie éventuellement d'une saponification.

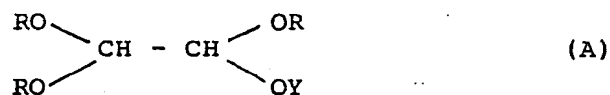
Les dérivés en question sont utiles comme agents de synthèse organique.

FR 2 566 771 - A1

La présente invention concerne des dérivés du glyoxal et leur procédé de préparation.

Les dérivés du glyoxal selon l'invention sont les produits de formule générale (A) :

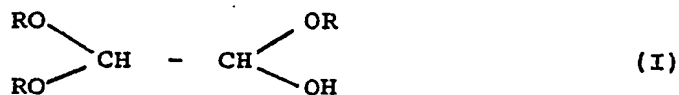
5



dans laquelle R représente un groupement alkyle inférieur en C₁ à C₄ éventuellement substitué ou un groupement alcényle inférieur en C₃ à C₅ éventuellement substitué et Y représente un atome d'hydrogène ou un groupement acyle inférieur en C₂ à C₄.

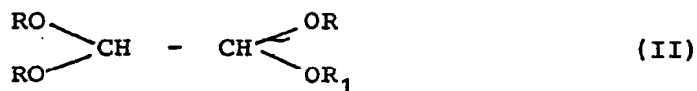
Les produits tels que définis par la formule générale (A) sont les produits de formule générale (I)

20



dans laquelle R a la signification donnée précédemment et les produits de formule générale (II)

25



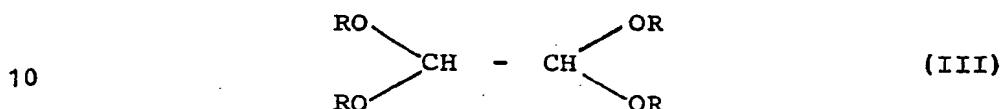
dans laquelle R a la signification donnée précédemment et R₁ représente un groupement acyle inférieur en C₂ à C₄.

~~Le terme alkyle inférieur peut désigner, par exemple, un~~
 30 groupement méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle. Le terme alcényle inférieur peut désigner, par exemple, un groupement allyle. Enfin, le terme acyle inférieur peut désigner, par exemple, un groupement acétyle ou propionyle.

Comme exemples spécifiques de composés selon l'invention, on citera, en particulier, l'hydroxy-1 triéthoxy-1, 2,2 éthane, l'acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane, l'hydroxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane, l'acétoxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane.

A la connaissance de la demanderesse, aucun produit de formule générale (I) ni aucun produit de formule générale (II) ne sont décrits dans la littérature.

- Selon l'invention, les produits de formule générale (I) ci-dessus peuvent être préparés par un procédé caracté-
 5 risé en ce que l'on fait réagir un acétal du glyoxal de formule (III)



- dans laquelle R a la signification donnée précédemment avec la quantité stoechiométrique d'un anhydride d'acide carbo-
 15 xylique de formule générale (IV)



- 20 dans laquelle R_1 a la signification donnée précédemment pour obtenir le produit de formule générale (II) correspondant que, si désiré, l'on soumet à une saponification ménagée pour obtenir le produit de formule générale (I) correspondant.

- L'invention a encore pour objet une variante du
 25 procédé ci-dessus, caractérisée en ce que l'on fait réagir un acétal du glyoxal de formule générale (III) avec la quantité stoechiométrique d'un anhydride d'acide carboxylique de formule générale (IV) en présence de quantités catalytiques de chlorure de zinc pour obtenir le produit de formule générale (II) correspondant que, si désiré, l'on soumet à une
 30 saponification ménagée pour obtenir le produit de formule générale (I) correspondant.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé ci-dessus et de sa variante :

- 35 - le clivage de l'acétal de formule générale (III) par un anhydride d'acide carboxylique de formule générale (IV) est réalisé, de préférence, à une température allant de 60°C à la température de reflux du milieu réactionnel ;

- le clivage précédent est effectué avec élimination concomitante de l'ester formé de formule générale (V) R_1OR dans laquelle R et R_1 conservent leur signification donnée précédemment ;
 - 5 - la saponification ménagée de l'acétalhémiacétalester de glyoxal de formule générale (II) est réalisée, de préférence, avec une solution aqueuse de carbonate de sodium et à une température allant de 40°C à la température de reflux du milieu réactionnel.
- 10 Les produits de formule (I) ainsi que leurs esters de formule générale (II) sont des matières premières précieuses en synthèse organique, susceptibles d'apporter sous une forme originale du glyoxal présentant ses deux fonctions
- 15 aldéhydiques bloquées temporairement par des groupements protecteurs différents : la première sous forme d'acétal et la seconde sous forme d'hémiacétal libre ou estérifié. Cette discrimination des deux groupements carbonyles du glyoxal peut être mise à profit pour agir sélectivement sur une seule
- 20 fonction carbonyle. Ainsi, par action d'un organomagnésien sur un produit de formule générale (I), on peut transformer très facilement et uniquement le groupement hémiacétal en alcool secondaire.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

25 Exemple 1 - Acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane

On chauffe à 85°C pendant 165 minutes une solution de 20,6 g (0,1 mole) de tétraéthoxy-1,1,2,2 éthane et de 10,2 g (0,1 mole) d'anhydride acétique en distillant en continu l'acétate d'éthyle formé, puis on distille le milieu

30 réactionnel sous vide.

On recueille ainsi 13,8 g d'acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane présentant un point d'ébullition de $98 \pm 2^\circ C$ sous un vide de 10 mm de mercure.

Analyses physiques :

- 35 1. Chromatographie en phase vapeur :
- colonne chromosorb 80/100 WAW
 - à 15 % Ucon Polar, longueur 3 m.
 - température 160°C
 - produit homogène.

2. Infrarouge (film) : 1750 cm^{-1} (C=O)
3. Spectre de masse : m/e (%) : 220, M^+ (0) ;
175 (15) ; 161 (10) ; 103 (100) ; 87 (23) ;
75 (48) ; 59 (36) ; 47 (41) ; 43 (36).
- 5 4. RMN¹H (CD Cl₃)
- 1,2 ppm (triplet 9H)
- 2,1 ppm (singulet 3H)
- 3,7 ppm (multiplet 6H)
- 4,4 ppm (doublet, 1H, H₁) avec $J_{H_1 H_2} = 6\text{ Hz}$
- 10 5,8 ppm (doublet, 1H, H₂) avec $J_{H_2 H_1} = 6\text{ Hz}$

Exemple 2 - Acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane

On chauffe à 85°C pendant 20 minutes une solution de 20,6 g (0,1 mole) de tétraéthoxy-1,1,2,2 éthane, de 10,2 g (0,1 mole) d'anhydride acétique et de 0,1 g de chlorure de zinc en distillant en continu l'acétate d'éthyle formé, puis on élimine sous vide l'anhydride acétique non transformé. L'huile résiduelle est reprise à l'eau et au chlorure de méthylène, on décante, on lave à l'eau la phase organique, on la sèche puis on la rectifie dans un appareil à distiller à colonne à bande tournante.

On recueille ainsi 15,4 g d'acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane présentant un point d'ébullition de $98 \pm 2^\circ\text{C}$ sous un vide de 10 mm de mercure.

Exemple 3 - Hydroxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane

On chauffe à 85°C pendant 45 minutes 22 g (0,1 mole) d'acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane dans 5 volumes d'une solution aqueuse saturée en carbonate de sodium et une quantité suffisante d'éthanol pour obtenir une solution. La solution refroidie est ensuite extraite à l'oxyde de diéthyle, puis les phases étherées réunies sont séchées puis distillées sous vide et enfin l'huile résiduelle est rectifiée dans un appareil à distillation à colonne à bande tournante.

On isole ainsi 16,4 g d'hydroxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane.

Analyse physique :

- 1 - RMN ^1H (CDCl_3)
 1,25 ppm (triplet, 9H)
 3,7 ppm (multiplet, 7H)
 5 4,4 ppm (doublet, 1H, H_1) avec $J_{\text{H}_1 \text{H}_2} = 6 \text{ Hz}$
 4,6 ppm (doublet, 1H, H_2) avec $J_{\text{H}_2 \text{H}_1} = 6 \text{ Hz}$
- 2 - RMN ^{13}C (CDCl_3)
 15,2 et 15,3 ppm (2 quadruplets, 2CH_3)
 63,3 - 63,4 - 63,2 ppm (3 triplets, 3CH_2)
 10 96,05 ppm (doublet, C_2)
 102,2 ppm (doublet, C_1)
- 3 - Spectre de masse : m/e (%) : 178, M^+ , (0) ; 133 (1,6) ;
 103 (36) ; 87 (10) ; 75 (32) ; 59 (15) ;
 47 (100) ; 46 (18) ; 45 (32) ; 43 (5).
- 15 4 - Chromatographe en phase vapeur :
 colonne chromosorb WAW 80/100 à 15 % de succinate
 de diéthylèneglycol, longueur 3 m.
 température : 120°C
 produit homogène.

20 Exemple 4 - Acétoxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane

En opérant comme dans l'exemple 2 au départ de 0,1 mole
 de tétraallyloxy-1,1,2,2 éthane, de 0,1 mole d'anhydride
 acétique et de 0,1 g de chlorure de zinc, on obtient 9,4 g
 d'acétoxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane.

25 Analyse physique :

- 1 - Infrarouge (film) : 1750 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).
- 2 - Chromatographe en phase vapeur :
 Colonne chromosorb WAW 80/100 à 15 % de succinate
 de diéthylèneglycol, longueur 3 m.
 30 température 180°C
 produit homogène.
- 3 - RMN ^1H (CCl_4)
 2 ppm (s, 3H)
 4 ppm (multiplet, 6H)
 35 4,4 ppm (doublet, 1H, H_1) avec $J_{\text{H}_1 \text{H}_2} = 6 \text{ Hz}$
 4,9 - 5,3 ppm (multiplet, 6H)
 5,5 - 6,1 ppm (multiplet, 4H)

2566771

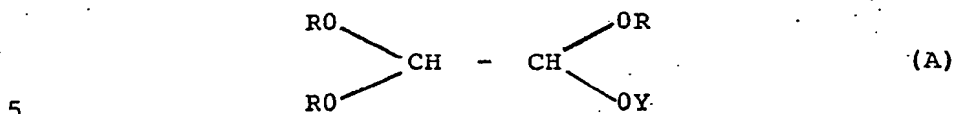
6

Exemple 5 - Hydroxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane

En opérant comme dans l'exemple 3 au départ de 5 m moles d'acétoxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane, on obtient 1'hydroxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane.

REVENDEICATIONS

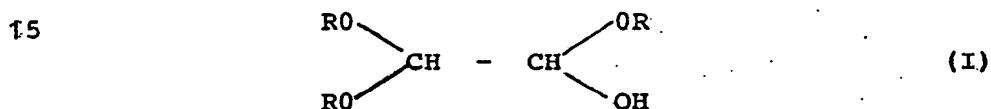
1. Produits de formule générale (A)



dans laquelle R représente un groupement alkyle inférieur en C₁ à C₄ éventuellement substitué ou un groupement alcényle inférieur en C₃ à C₅ éventuellement substitué et Y

10 représente un atome d'hydrogène ou un groupement acyle inférieur en C₂ à C₄.

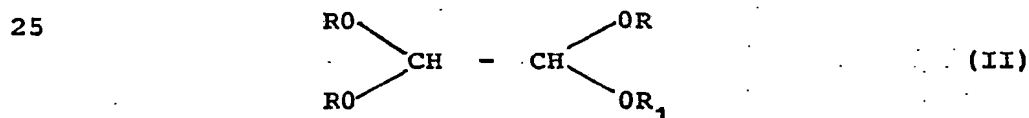
2. Produits selon la revendication 1, caractérisés par le fait que ce sont les produits de formule générale (I)



dans laquelle R représente un groupement alkyle inférieur en C₁ à C₄ éventuellement substitué ou un groupement alcényle inférieur en C₃ à C₅ éventuellement substitué.

20

3. Produits selon la revendication 1, caractérisés par le fait que ce sont les produits de formule générale (II)

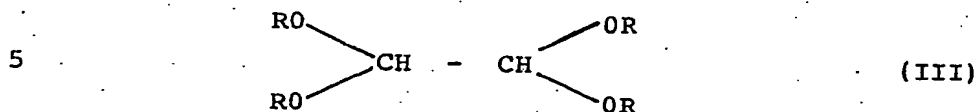


dans laquelle R représente un groupement alkyle inférieur en C₁ à C₄ éventuellement substitué ou un groupement alcényle inférieur en C₃ à C₅ éventuellement substitué et R₁ représente un groupement acyle inférieur en C₂ à C₄.

30

- 35
4. - Acétoxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane.
 5. - Acétoxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane.
 6. - Hydroxy-1 triallyloxy-1,2,2 éthane.
 7. - Hydroxy-1 triéthoxy-1,2,2 éthane.

8. Procédé de préparation des produits de formule générale (A), caractérisé par le fait que l'on fait réagir un acétal du glyoxal de formule (III)



dans laquelle R représente un groupement alkyle inférieur en C₁ à C₄ éventuellement substitué ou alcényle inférieur en C₃ à C₅ éventuellement substitué avec la quantité stoechiométrique d'un anhydride d'acide carboxylique de formule générale (IV)



dans laquelle R₁ représente un groupement acyle inférieur en C₂ à C₄ pour obtenir le produit de formule générale (II) correspondant que, si désiré, l'on soumet à une saponification ménagée pour obtenir le produit de formule générale (I) correspondant.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'action de l'anhydride de l'acide carboxylique sur l'acétal du glyoxal de formule générale (III) est effectuée en présence de quantités catalytiques de chlorure de zinc.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.